

論文 混練時間や配合が石炭灰硬化体の性状に及ぼす影響

坂本 守*1・武若 耕司*2・山口 明伸*3・濱田 朋宏*4

要旨: 魚礁や藻礁に適用している石炭灰を大量に有効利用する石炭灰硬化体は、水粉体比が非常に小さいことから緻密な組織構造を有している反面、混練時間や水粉体比の変化によって、製造される硬化体の品質に大きく影響することが予想される。そこで本研究は、石炭灰硬化体の製造条件がその性状におよぼす影響を評価するため、混練時間と水粉体比を変化させた硬化体の強度発現や組織構造、体積変化などについて実験的に検討した。その結果、混練時間の延長によって組織の緻密化などにより強度発現が大きく増加し、また乾燥収縮ひずみは若干増加傾向にあるものの、若材齢時の自己収縮量には変化が見られないことを確認した。

キーワード: 石炭灰, 混練時間, 圧縮強度, 細孔径分布, 体積変化, 粒度分布

1. はじめに

近年、石炭火力発電所等から副産される石炭灰の有効利用を目的として、石炭灰を大量に使用した硬化体（以下、石炭灰硬化体と呼ぶ）が開発されている。この硬化体はセメントと石炭灰を最適含水比に近い極めて低い水粉体比で練り混ぜて製造するもので、単位セメント量および単位水量を低減できるため経済性および品質の向上が可能である。

石炭灰は石炭燃焼によって副産される過程において一部の複数の粒子が凝集した状態にあることも知られているが、混練によって分散し、コンクリートの流動性向上に寄与する。筆者らはこれまでこの硬化体の混練時間を変化させた場合に、圧縮強度が大幅に向上する可能性があることを報告しており¹⁾、この現象も粒子の分散によるものと推測したが、実際にこの製造方法を適用するためには、その現象解明や混練時間による硬化体の性状の変化についての確認が必要である。

本研究では、10種類の石炭灰を用いて、混練時間や水粉体比を変化させた場合の硬化体性状に及ぼす影響を、石炭灰の品質との関連とともに実験的に検討した結果について報告するものである。

2. 試験概要

2.1 使用石炭灰の品質と供試体配合

使用した10種類の石炭灰の品質を表-1に示す。これらの石炭灰は石炭火力発電所から採取された石炭灰原粉であり、これらのうちG1とG2、およびH1とH2については同時期に発生した石炭灰で、採取した集塵機の位置のみが異なるものであるため、化学成分はほぼ同じである。

また本試験で使用する石炭灰硬化体は、前述のように最適含水比付近の水粉体比で練り混ぜたもので、練りあがり時は湿気のある粉体状であるが、振動を与えることにより流体化し締固め可能となることを利用していることが特長である。石炭灰はロットごとに品質が大きく異なるため、セメント置換率を15%に固定した上で水粉体比を変化させ、モルタルミキサでの標準混練時間2分で流体化に要する時間がおおよそ120秒となるように配合を選定した。また混練時間と比較するため、B, E, Fを除く7種類の石炭灰について水粉体比によって流体化時間が60秒, 20秒となるように配合についても併せて選定した。選定した配合を表-2に示す。ここでそれぞれの配合記号を(灰種) - (混練時間) - (設定流体化時間)の順で表記する。いずれの配合も22~32%程度と極めて低い水セメント比であることが特徴である。ここで、セメントは普通ポルトランドセメント、NaClは石炭灰硬化体の硬化促進を図るための混和剤として使用した。実施工では練り混ぜ水に海水を使用するが、既往の研究に

表-1 使用石炭灰の品質

石炭灰種類	密度 g/cm ³	メッシュ径 μm	主要化学成分(%)			
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
A	2.27	10.0	56.4	24.1	10.0	4.5
B	2.21	9.6	55.2	28.4	6.6	4.6
C	2.27	16.5	67.4	14.3	5.2	6.2
D	2.27	10.2	55.9	25.9	8.3	4.4
E	2.23	15.2	59.2	20.7	10.5	4.1
F	2.16	18.4	61.6	21.4	7.8	4.3
G1	2.32	19.8	53.7	22.4	13.4	3.1
G2	2.28	15.6	53.4	22.7	13.3	2.9
H1	2.26	25.7	55.7	19.2	10.7	7.4
H2	2.32	14.7	55.7	19.4	10.7	7.6

*1 (株)間組 技術・環境本部 環境事業部 工修 (正会員)

*2 鹿児島大学 工学部海洋土木工学科教授 工博 (正会員)

*3 鹿児島大学 工学部海洋土木工学科准教授 工博 (正会員)

*4 鹿児島大学工学部 海洋土木工学科 (学生員)

表-2 各供試体の選定配合

石炭灰種類	配合記号	混練時間(分)	設定流体化時間(秒)	水粉体比 W/(C+F)(%)	単位量(kg/m ³)			
					W	C	F	NaCl
A	A-2,5,10-120	2,5,10	120	24.7	358	217	1231	11.8
	A-2-60	2	60	25.0	361	217	1227	11.9
	A-2-20	2	20	25.4	365	215	1220	12.0
B	B-2,5,10-120		120	25.9	364	211	1194	12.0
C	C-2,5,10-120	2,5,10	120	26.3	372	213	1204	12.3
	C-2-60	2	60	26.7	376	211	1198	12.4
	C-2-20	2	20	27.3	381	209	1185	12.6
D	D-2,5,10-120	2,5,10	120	26.6	375	212	1199	12.4
	D-2-60	2	60	27.2	380	210	1188	12.5
	D-2-20	2	20	28.1	388	207	1173	12.8
E	E-2,5,10-120	2	120	28.3	386	205	1159	12.7
F	F-2,5,10-120	2	120	31.1	401	193	1095	13.2
G1	G1-2,5,10-120	2,5,10	120	22.0	336	229	1300	11.1
	G1-2-60	2	60	22.8	345	227	1286	11.4
	G1-2-20	2	20	24.1	357	222	1258	11.8
G2	G2-2,5,10-120	2,5,10	120	23.5	348	222	1256	11.5
	G2-2-60	2	60	24.0	353	220	1248	11.6
	G2-2-20	2	20	24.8	360	218	1232	11.9
H1	H1-2,5,10-120	2,5,10	120	30.3	404	200	1134	13.3
	H1-2-60	2	60	30.8	409	199	1128	13.5
	H1-2-20	2	20	31.7	415	197	1113	13.7
H2	H2-2,5,10-120	2,5,10	120	25.7	372	217	1230	12.3
	H2-2-60	2	60	26.3	377	215	1218	12.4
	H2-2-20	2	20	27.1	384	212	1204	12.7

より²⁾ほぼ同等の強度発現が得られていることから、NaClの添加率を海水の塩分濃度と同等とし、単位水量の3.3%と設定した。

2.2 試験概要

(1) 混練と供試体作製方法

本試験での混練は全試料をモルタルミキサに投入後、低速で1分間混練した後、手早く内部の掻き落としを行い、中速で2分間混練した。混練時間の変更は、この中速での時間を1, 5, 10分とするもので、混練終了後に振動台を用いて締固め、流体化時間の測定および供試体の作製を行った。ここで本試験における流体化時間とは、モルタルミキサにより練り混ぜた試料をミキサボウルのまま振動台(振動数60Hz, 両振幅1.0mm)上で加振することにより試料中の水分が3次的に連続した状態になり、目視によって試料全体が光沢のあるプリン状に締固まるまでの加振時間と定義した。圧縮強度試験用供試体はφ50×100mmとし、養生方法は、打設後の型枠を材齢7日までポリエチレンフィルムで密封し、その後脱型して標準水中養生を開始した。乾燥収縮による長さ変化測定用供試体はJIS A 1129-3に準じ、40×40×160mmの寸

法で作製し、材齢2日までポリエチレンフィルムで型枠ごとと密封し、その後脱型して恒温恒湿室(20℃, 60%R.H.)にて暴露を開始した。

(2) 自己収縮測定方法

硬化体の水粉体比が極めて小さいことから、自己収縮の増大が懸念されたため、他の供試体と併せて自己収縮測定用供試体を作製した。測定はφ5×10cmの型枠内にポリエステルフィルムを配置し、自己収縮測定用の低弾性の埋込型ゲージを供試体中心に設置し、振動台上で打設後フィルムを密閉して作製した。同時に試料の凝結始発時間を測定し、始発後からのひずみ変化を記録した。また魚礁などの2次製品を想定しているため、自己収縮の測定期間は始発後から4日までの若材齢時とした。

(3) 細孔径分布の測定

作製した硬化体の性状確認として、圧縮強度と同等の養生方法を行った試料を使用し、細孔径分布を水銀圧入法により材齢7日で測定した。

(4) 石炭灰粒度分布の測定

使用した石炭灰の粒度分布は、レーザ回折式粒度分布測定装置(HORIBA社製LA-920)により測定した。

3. 試験結果

3.1 フレッシュ時の性状

(1) 流体化時間

混練時間を变化させた場合の流体化時間の変化を図-1に示す。混練時間を1分にした場合はバラツキが大きいものの標準の2分混練よりも増加傾向にあり、中には約1.9倍となるケースもあった。また、混練時間を延長するに従い、流体化時間は減少し、その平均値は2分混練で122秒に対し、5分混練で58秒、10分混練で35秒へと短縮した。これは、石炭灰などの凝集粒子間に存在した水分が、粒子の分散とともに自由水として使用され始めたことによって発生したと考えられる。石炭灰の品質の違いによる傾向の相違は認められなかった。

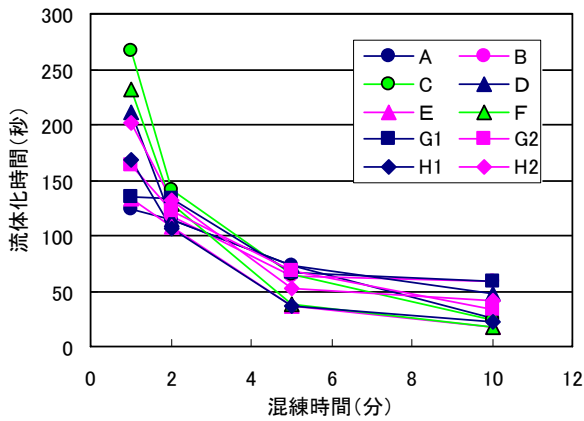


図-1 混練時間と流体化時間の変化

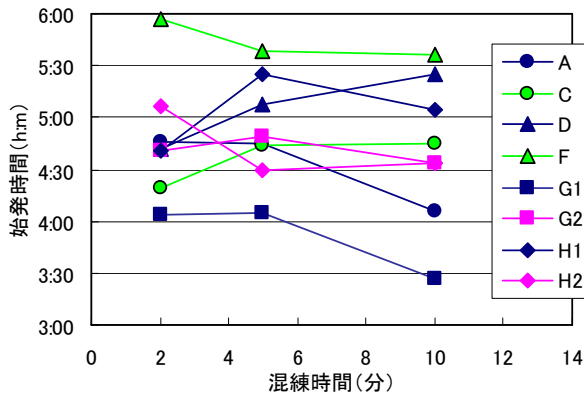


図-2 混練時間と始発時間の関係

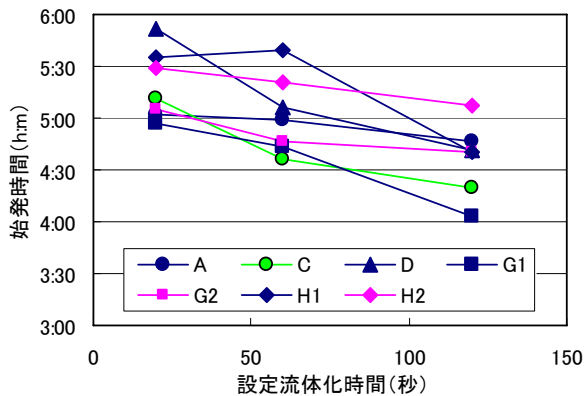


図-3 設定流体化時間と始発時間の関係

なお、混練時間は延びるために、流体化時間の短縮がそのまま製造工程全体の効率化には直結しない。しかし、石炭灰硬化体特有の行為で流体化が短縮されることは工程管理の上では有益であると考えられる。

(2) 凝結始発時間

凝結始発時間の測定結果を図-2, 3に示す。混練時間を变化させたケースではばらつきはあるものの、10分程度まで延長すると、始発時間は若干減少する傾向が伺えた。逆に設定流体化時間を水粉体比の増加によって短縮したケースでは、流体化時間の短縮に伴い15分から70分程度始発時間が遅延する結果となった。混練時間10分のケースは、上記のように平均流体化時間が35秒であり、設定流体化時間20秒として水粉体比を増加させたケースと実流体化時間に大きな差はないが、凝結時間に関しては相反する傾向となった。これは、混練時間の延長がセメントを含む石炭灰粒子の分散を促進し、充填性や反応性の向上に繋がった可能性がある。

3.2 硬化後の性状

(1) 圧縮強度

混練時間が圧縮強度に及ぼす影響として、混練時間2分を基準とした圧縮強度の増減率を図-4に示す。なお、材齢は28日とした。混練時間1分ではばらつきがあり明確な傾向はなかったが、標準混練時間以上に混練時間を延長するのに伴い、圧縮強度は全体的に増加する傾向

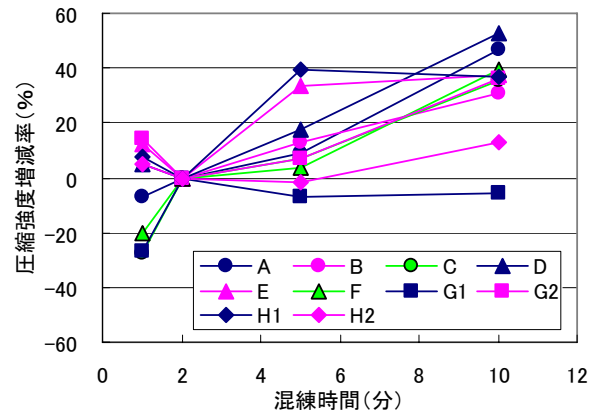


図-4 混練時間と圧縮強度増減率

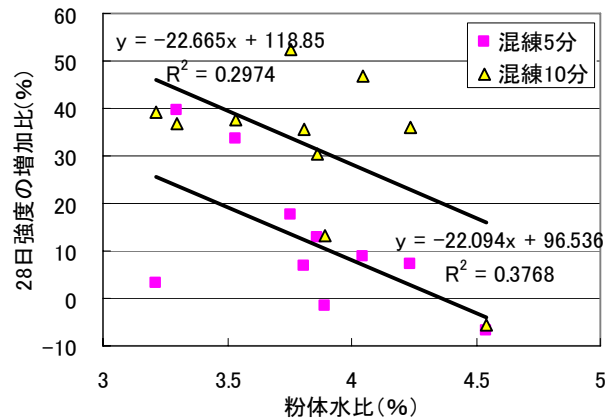


図-5 粉体水比と28日強度増加比の関係

にあった。特に混練時間を 10 分にした場合、圧縮強度は増加率が 30～50%程度と非常に大きな増加を示す配合が多かった。また中には 5 分混練時に既に高い強度増加を示すものや、混練時間と相関性が見られないものなどもあった。

これらの強度増加は凝結等と同様に、混練時間の延長による石炭灰やセメントの粒子の分散が主原因であり、その凝集状態や量によって強度増加の程度が異なるものと推測される。また、図-5のように粉体水比で整理すると、石炭灰硬化体の水粉体比が大きいものほど圧縮強度増加率が高くなる傾向もみられるが、バラツキも大きく、この傾向から大きく外れるものも存在するため、強度増加の影響要因については今後検討が必要である。

(2) 細孔径分布

混練時間 2, 5, 10 分および水粉体比の硬化体について、水和の影響が少なく締固め性状が強く反映されると考えられる材齢 7 日での細孔径分布を測定した結果を表-3 に示す。また例として石炭灰 D の細孔径分布図を図-6 に示す。

表-3 細孔径分布測定結果

灰種	混練 10 分	混練 5 分	混練 2 分	流体化 60 秒	流体化 20 秒
A	0.1976	0.2051	0.2127	0.2214	0.2285
	15.5	16.6	19.0	16.6	17.8
B	0.1973	0.2233	0.2219	—	—
	14.3	16.6	16.5	—	—
C	0.2303	0.2063	0.2291	0.2224	0.2427
	18.1	17.5	19.2	19.4	20.3
D	0.2261	0.2374	0.2384	0.2514	0.2550
	17.2	17.5	18.2	19.3	19.5
F	0.2504	0.2599	0.2640	—	—
	18.1	18.0	29.6	—	—
G1	0.1954	0.1984	0.2027	0.2126	0.2132
	19.3	18.8	18.7	19.3	19.4
G2	0.2113	0.2200	0.2115	0.2206	0.2250
	18.3	18.9	18.7	18.0	19.2
H1	0.2672	0.2692	0.2633	0.2707	0.2620
	23.9	27.9	28.9	30.1	42.1
H2	0.2037	0.2259	0.2261	0.2279	0.2328
	15.9	16.9	17.1	17.7	19.3

(上段:全細孔容積(ml/g), 下段:平均細孔直径(nm))

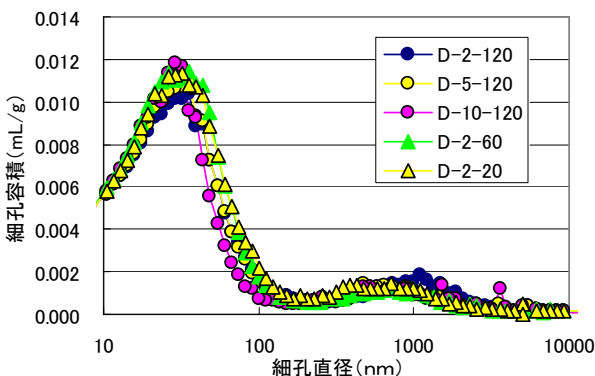


図-6 細孔径分布の一例 (石炭灰 D)

6 に示す。

混練 2 分を基準として見ると、混練時間を延長することで全細孔容積、平均細孔直径ともに小さくなる傾向にあるものが多く、より緻密な組織となっていることが認められる。また、水粉体比を増加させることにより流体化時間を短くすると、混練時間延長の場合とは逆方向に分布が移動しており、組織が粗となっていることがわかる。ほぼ同様な流体化時間で製作したにもかかわらず、組織の緻密さでは異なる傾向にあるのは、粒子の分散を促進し練り混ぜ水を有効に使用した場合と、粒子間に水を含む空隙を残留させたまま水粉体比の増加によって流動性を向上させた場合の違いであると考えられる。

(3) 乾燥収縮

乾燥収縮試験を実施した石炭灰 6 種類について、混練 2 分の結果を図-7 に示す。石炭灰硬化体は低水粉体比であるが骨材を含まないペーストであるため単位水量が大きい。そのため、乾燥収縮は暴露開始後から急激に増加し 2,000～3,000 μ と大きな値となる。しかし乾燥材齢 14 日でその変化量は大幅に低減し、材齢 28 日ではほぼ収束している。

混練時間、流体化時間の異なるケースの比較の一例を図-8 に示す。流体化時間を水粉体比によって調整したケースでは、自由水量が豊富なため質量減少率は増加していくが、それに伴う長さ変化量の増加はあまり認められない。しかしながら混練時間を増加したケースでは質量減少量はあまり変化がないにも係わらず、長さ変化量の増加が顕著である。図-9 は材齢 7 日時点において、混練 2 分の時に対する混練 10 分、あるいは流体化 120 秒に対する 20 秒のケースにおける変化量の差をまとめたものである。この図からも、石炭灰の種類に関係なく、流体化時間を水粉体比の変化によって変えたときは質量減少率とともに長さも線形に変化しているが、混練時間を変化させた場合は質量減少と長さ変化に相関性は認められない。これは混練によって粒子が分散され、硬化体中の固相と液相の分布が均一な状態になり、毛細管張力に伴う収縮が顕著に現れたためと推測される。

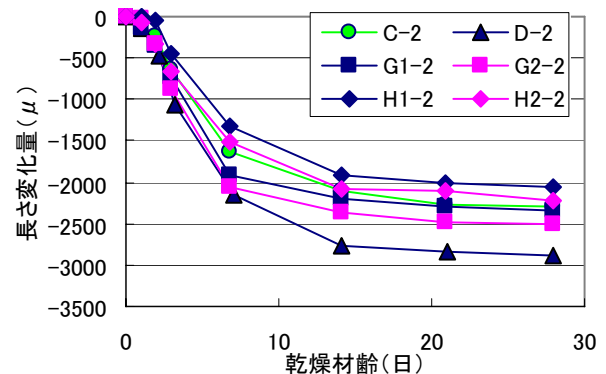


図-7 乾燥収縮試験結果 (混練 2 分)

(4) 自己収縮

一般に水粉体比が小さいセメント硬化体は自己収縮が大きくなるといわれており、本試験の対象である石炭灰硬化体も極めて低い水粉体比であることが特徴である。一方、堀田らはモルタルの自己収縮について、フライアッシュ置換率 10~60%の範囲ではその置換率の増加が自己収縮ひずみを低減する効果があることを示している²⁾。ただし、本試験の石炭灰置換率は 85%であるが、NaClの硬化促進効果により収縮量が增大する可能性もあるため、魚礁などの2次製品製造を想定し、始発から100時間後までの若材齢時の自己収縮について測定した。混練2分のケースを図-10に示す。

主に石炭灰の品質の違いによると思われる挙動が始発後10時間まで見られるが、その後はほとんどの配合で時間の経過とともにひずみは徐々に増加する傾向にあった。100時間程度経過した時点で若干の収縮傾向を示した石炭灰は、A、D、H2の3種類の石炭灰のみであった。これは密実な組織における初期の水和生成物の増加が影響していると推測される。また本試験では測定していないが、表-1に示した化学成分のCaO中に遊離CaO含有量が多いと推測されるH1は始発後から膨張を続け、100時間経過時には215 μ に達した。

図-11は10時間後、および100時間後のひずみと石炭灰のメジアン径の関係を示したものである。ばらつきは大きいですが、比較的粒径が小さい石炭灰で若干収縮傾

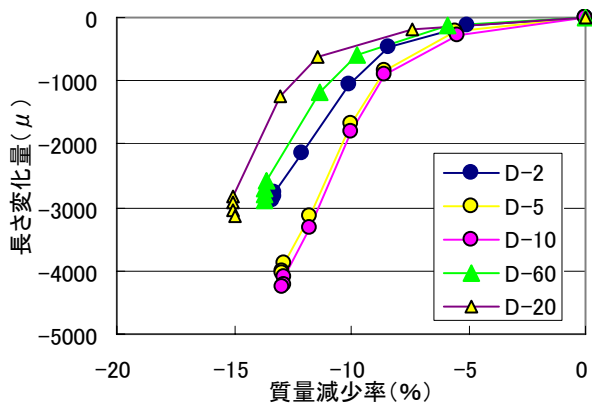


図-8 質量減少率と長さ変化の関係 (石炭灰 D)

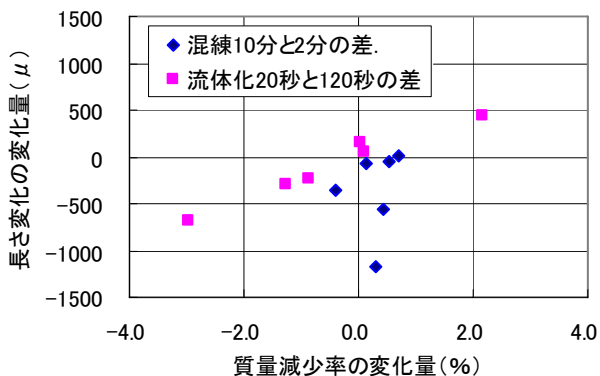


図-9 配合間の変化量の差 (材齢 7日)

向があることが伺える。石炭灰の成分による傾向は認められなかった。

図-12は混練条件の影響が自己収縮に及ぼす影響を100時間経過後のひずみで集計したものである。石炭灰種類によって傾向が異なる結果となったが、混練時間を延長し粒子の活性度を向上させても、その硬化体の自己収縮に顕著な増加は観察されなかった。

以上のことから、通常の2次製品の製作過程では特に有害と思われる自己収縮は発生しないと推測される。また、混練時間の延長や水粉体比の増加による自己収縮ひずみ量への影響は、本試験の範囲内では特に認められなかった。

3.3 混練による石炭灰の粒度分布の変化

ここまで混練時間の延長による圧縮強度等の性状変

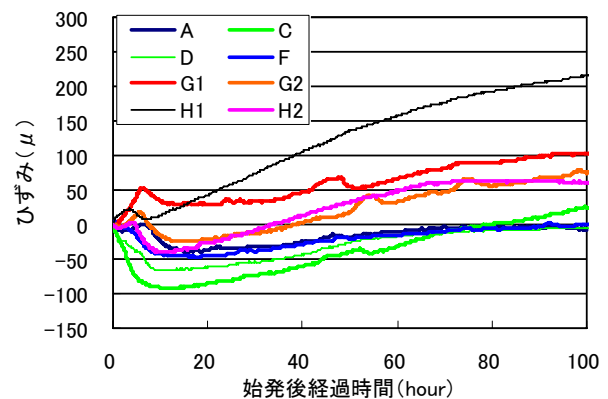


図-10 各配合の自己収縮 (混練 2分)

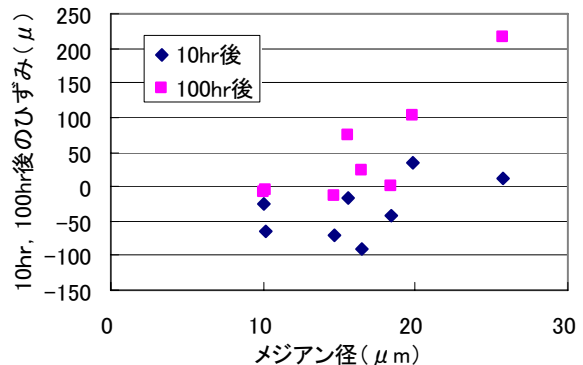


図-11 メジアン径と自己収縮ひずみ (混練 2分)

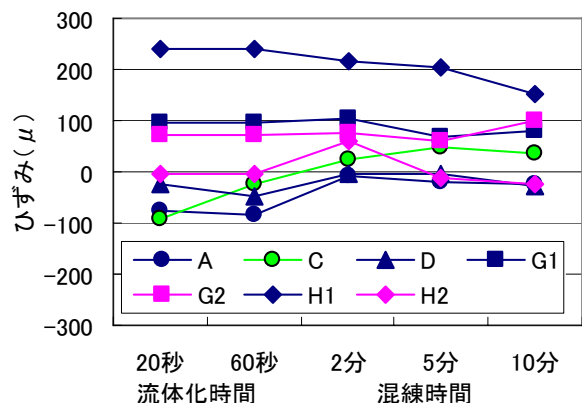


図-12 混練条件の違いによる100時間後のひずみ

化の理由として、凝集した石炭灰粒子の分散を上げてきた。しかし、実際の配合条件で混練した試料を直接定量的にその性状変化を測定することは困難である。

そこで、異なる混練負荷（時間）を与えた後の石炭灰の粒度分布の変化を測定するため、メチルアルコールによる混練を行った。試料の作製方法は、各石炭灰の配合の水粉体比と同じ容積比となるように石炭灰とメチルアルコールを所定の時間混練後、メチルアルコールを乾燥炉において揮発させた後、粒度分布を測定した。その結果から粒度分布の変化を見るため、混練2分の分布に対する各粒径での分布頻度の差分を算出し、混練時間との関連性評価を試みた。

図-13に混練5分後の粒度分布の変化量を示す。すべての石炭灰で共通する傾向になってはいないが、50~200 μm の比較的大きな径の粒子の分布頻度が低下し、1~30 μm の小径の粒子が増加している場合が多く見受けられる。また混練2分に対し、混練を5、10分とした場合のメジアン径との関係を図-14に示すが、例外はあるものの混練2分の方が粒径が大きい傾向にあることがわかる。以上から、混練時間の延長によって石炭灰粒子の凝集が解けて分散していること、また、場合によっては一部粒子の破損などの現象が発生している可能性も考えられる。今回の粒度分布の変化で、流体化時間や圧縮強度などの変化をすべて説明できるものではないが、混練によって発生する石炭灰の粒度分布の変化が、石炭

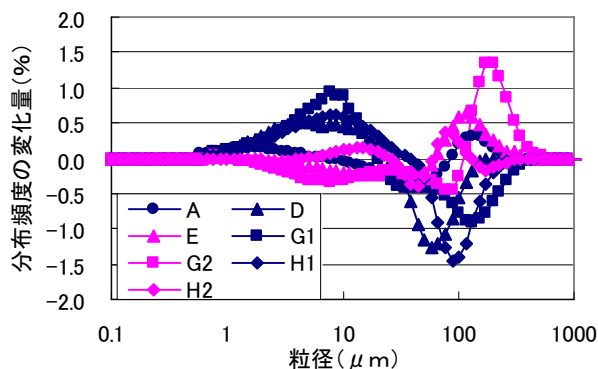


図-13 粒度分布の変化量（混練5分）

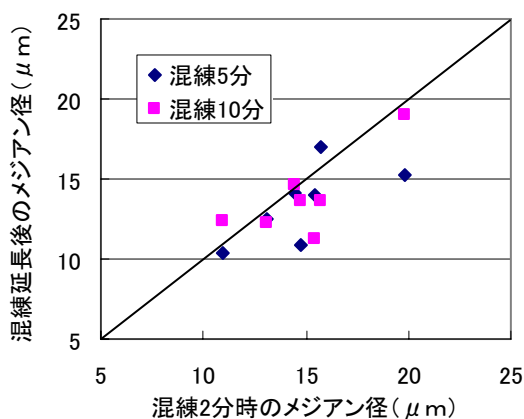


図-14 混練によるメジアン径の変化

灰の実質的な活性度を向上させたことが、圧縮強度の増加に結びついた原因の一つであると考えられる。

4. まとめ

本研究では、石炭灰を大量に使用した硬化体について、混練時間や配合条件が硬化体の諸性能に及ぼす影響についての確認試験を実施し、以下の結論が得られた。

- (1)低水粉体比で製造する石炭灰硬化体の混練時間を2分から10分に延長することにより、流体化時間は約120秒から35秒に短縮した。また凝結は明確な変化は認められなかったが、同程度に流体化時間を水粉体比の増加で短縮した場合は始発時間が15~70分程度遅延した。
- (2)混練時間を2分から10分に延長した場合、圧縮強度は30~50%程度的大幅な増加を示した配合が多かった。また材齢7日での細孔径分布は、混練時間の延長とともに全細孔容積と平均細孔径が小さくなる方向に移動していた。逆に水粉体比を増加させた配合では直径が大きい方向に移動した。
- (3)乾燥収縮は暴露開始後2週程度で2,000~3,000 μ の大きな収縮量を示し、材齢28日ではほぼ収束していた。さらに混練時間を延長した配合は、質量減少率が変わらないにもかかわらず、収縮量が増大した。
- (4)自己収縮を測定した結果、初期には100 μ 以下の収縮を示す硬化体もあったが、石炭灰の自己収縮低減効果により、始発後100時間では、ほとんど自己収縮挙動を示さない状況となった。なお、水粉体比を変化させた配合も併せて、各石炭灰の種類に共通した傾向はみられなかった。
- (5)メチルアルコールを使用し石炭灰の粒度分布を再現し、混練効果の検証を試みたが、明確な傾向確認は出来なかった。しかし、比較的大径の粒度分布が減少し小径の分布が増大した石炭灰も半数程度確認できた。

今後、さらに継続試験により、現象解明と石炭灰品質との定量的な関連について調査する予定である。

参考文献

- 1) 坂本 守, 武若 耕司, 山口 明伸: 最適含水比に近い低水粉体比の硬化体の性状に及ぼす混練時間の影響, 土木学会年次学術講演概要集, V-371, 2009.9
- 2) 長瀧 重義, 大賀 宏行, 谷口 公一, Abdul Jamaludin: フライアッシュを多量混和した新硬化体の強度特性と耐海水性, コンクリート工学年次論文集, vol.10, No.2, 1988.7
- 3) 堀田 智明, 名和 豊春: モルタル硬化体の自己収縮に及ぼすフライアッシュ品質の影響, コンクリート工学年次論文集, vol.24, No.1, 2002.7